

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-035608**(43)Date of publication of application : **09.02.1999**

(51)Int.Cl.

**C08F 2/24**  
**C09J133/08**(21)Application number : **09-214139**(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM BASF CO LTD**(22)Date of filing : **23.07.1997**(72)Inventor : **GOTO HIDEYUKI**  
**YANAGI AKIHIRO**  
**KATO YUKIO****(54) PRODUCTION OF AQUEOUS PRESSURE-SENSITIVE TYPE ACRYLIC TACKY AGENT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject tacky agent excellent in tack and balance between permanent bond strength and cohesive force, bond strength on a curved surface and long-term retention, by subjecting a monomer mixture in a specific content ratio to emulsion polymerization in the presence of a prescribed emulsifying agent.

**SOLUTION:** A monomer mixture comprising (A) 0.2-5 wt.% of a carboxyl group-containing unsaturated monomer, (B) 61-95 wt.% of an acrylic acid alkyl ester unsaturated monomer of the formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (R is a 4-18C alkyl) and (C) 0-38.8 wt.% of another unsaturated monomer copolymerizable with the unsaturated monomers of the components A and B is subjected to emulsion polymerization by using an anionic surfactant (e.g. ammonium dioctyl sulfosuccinate) and a nonionic surfactant containing a copolymerizable double bond (e.g. a polyoxyethylene alkyl ether) as an emulsifying agent to give the objective tacky agent having  $\leq -30^\circ\text{C}$  glass transition temperature ( $T_g$ ) and 60-90% gel content.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacture technique of the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder which demonstrates the outstanding tackiness and the outstanding permanent adhesive power, high cohesive force, etc. to the film or mold goods of a nonpolar polymer like a polyolefine.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is going over the intended use of pressure sensitivity type adhesives in many fields [ a tape a label, a seals, wallpaper, etc. ], and the quality of the material of an adherend is also crossed to plastics, a metal, glass, pottery, paper, cloth, wood, perishables, etc. and the large area. The conventional, for example, acrylic, binder is known as such pressure sensitivity type adhesives. However, an aqueous pressure-sensitive acrylic binder has the trouble where adhesive power, the adhesive power to the film and mold goods of a nonpolar polymer like especially a polyolefine, and cohesive force are inadequate, as compared with a solvent type acrylic binder.

[0003] It hits solving such a problem, for example, the conventional acrylic emulsion is softened or there is the technique of blending the technique of making molecular weight small and raising adhesive power or a plasticizer. Moreover, the technique of blending the moisture powder type acrylic binder which has the moisture powder type acrylic binder which has high Tg (glass transition temperature), and low Tg, Attempts, such as carrying out copolymerization of the \*\*\*\*\* diaryl monomer as an indispensable component, are made.

[0004]

[Problem(s) to be Solved] however, the above -- it has the fault that neither of the technique can obtain the binder which was able to balance both which are called high adhesive power and high cohesive force Therefore, for example to a nonpolar polymer, the mold goods of the shape of a parvus rod with a diameter of about 10-20mm in glass, the mold goods that have the edge section, there is a trouble where the curved-surface adhesive power is not enough.

[0005] this invention tends to offer the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder which is going to solve the problem of the above-mentioned conventional technique, and was excellent in the balance of a tackiness, permanent adhesive power, and cohesive force, and was excellent also in curved-surface adhesive power and long-term hold nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Invention of a claim 1 0.2 - 5 % of the weight of (a) carboxyl group inclusion unsaturation monomers, (b) 61 - 95 % of the weight of the acrylic-acid alkyl ester unsaturation monomers expressed with formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (however, R in a formula shows the alkyl group of the domain of carbon numbers 4-18), (c) Above (a), The monomer mixture which consists of the unsaturation monomer of (b) and 0 - 38.8 % of the weight of other unsaturation monomers which can be copolymerized is put under presence of an emulsifier. An emulsion polymerization is carried out, and a glass transition temperature (Tg) is -30 degrees C or less, and a gel content is the technique of manufacturing the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder which consists of an acrylic copolymer which has 60 % of the weight - 90 % of the weight. the above-mentioned emulsifier an anion system surfactant and a copolymerization nature double bond It is in the manufacture technique of the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder characterized by coming to use the Nonion system surfactant which it has.

[0007] this invention -- setting -- the above-mentioned (a) carboxyl group inclusion unsaturation monomer \*\*\*\*\* For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, etc. -- others -- the monoalkyl ester of unsaturation multiple-valued carboxylic acids, such as itaconic-acid monomethyl and maleic-acid monobutyl, etc. is mentioned

[0008] This carboxyl group inclusion unsaturation monomer is made to contain 0.2 to 5% of the weight in monomer mixture (a total of 100 % of the weight). At less than 0.2 % of the weight, when the effect of the enhancement in adhesive power is thin and exceeds 5 % of the weight, there is an inclination that the durability of a binder falls.

[0009] Moreover, the acrylic-acid alkyl ester unsaturation monomer in the above-mentioned monomer (b) is alkyl ester of the acrylic acid in the domain of carbon numbers 4-18. As such a thing, they are n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl acrylate, iso nonyl acrylate, etc., for example. These are indispensable components in order to make into less than [ -30 degree C ] Tg of the acrylic polymer obtained according to an emulsion polymerization. Moreover, these may combine two or more kinds also of a single component.

[0010] The content of the above-mentioned alkyl ester unsaturation monomer is made to contain 61 to 95% of the weight in monomer mixture. At less than 61 % of the weight, when a problem is in the balance of adhesive power, a tackiness, and

cohesive force and 95 % of the weight is exceeded on the other hand, a problem is in mechanical stability and a polymerization stability.

[0011] next -- the above -- (-- a --) -- (-- b --) -- an unsaturation -- a monomer -- copolymerization -- being possible -- "-- others -- an unsaturation -- a monomer -- "-- (-- c --) -- \*\*\*\*\* -- For example, carboxylic-acid vinyl-ester; 2-hydroxy ethyl acrylate, such as vinyl acetate and a methyl methacrylate, 3-hydroxy butyl (meta) acrylate, hydroxy propyl methacrylate, glycerol monochrome (meta) acrylate, \*\*\*\*\* Acrylate, \*\*\*\*\* (Meta) Acrylate trimethylol-propane monochrome (Meta) (Meta) The hydroxyl group of alcohol, such as acrylate The unsaturation monomer; \*\*\*\*\* amide, N-methylol which it has An acrylamide, N, N dimethylol (Meta) Amide-group inclusion unsaturation monomers [, such as an acrylamide, ]; (Meta) Acrylonitrile, 2-cyano ethyl (Meta) Amino alkyl group inclusion unsaturation monomers, such as nitrile-group inclusion unsaturation monomers, such as acrylate, 2-dimethyl aminoethyl (meta) acrylate, 2-diethylaminoethyl (meta) acrylate, and 2-dimethylamino propyl (meta) acrylate, (Meta) Carbonyl group inclusion unsaturation monomers, such as an acrolein, diacetone acrylamide, and diacetone (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0012] The content of an unsaturation monomer besides above-mentioned "" is made to contain zero to 38.8% of the weight in monomer mixture. If 38.8 % of the weight is exceeded, it will be hard coming to maintain the balance of adhesive power, a tackiness, and cohesive force. in addition, an unsaturation monomer besides above-mentioned " -- it is not necessary to add "

[0013] Next, as an emulsifier used in case the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of the above (a), (b), and (c) is carried out, the Nonion system surfactant which has an anion system surfactant and a copolymerization nature double bond is used. the above-mentioned anion system surfactant \*\*\*\*\* -- alkyl sulfo succinate; like a dioctyl sulfosuccinate ammonium salt -- for example higher-fatty-acid salts; like an oleic-acid soda grade, for example, alkyl aryl sulfonates; like a dodecyl \*\*\*\*\* sulfonic-acid soda grade, -- for example lauryl sodium sulfate etc. -- the time -- alkyl-sulfuric-acid ester salts; -- for example polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate hydrochloric-acid; like a polyoxyethylene lauryl ethereal-sulfate soda grade -- for example Polyoxyethylene alkyl aryl ethereal-sulfate ester salts; like a polyoxyethylene nonyl-phenol ethereal-sulfate soda grade etc. can be illustrated.

[0014] In the domain to 40% of the weight of the amount of the above-mentioned anion system surfactant used, you may use together a common Nonion system surfactant (what does not have a copolymerization nature double bond). The mechanical stability of the aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder obtained if 40 % of the weight is exceeded becomes inadequate.

[0015] such a Nonion system surfactant \*\*\*\*\* -- polyoxyethylene-alkyl-ether; like the polyoxyethylene lauryl ether and a polyoxyethylene stearyl ether grade -- for example Like the polyoxyethylene octyl-phenol ether and a polyoxyethylene nonyl-phenol ether grade Like polyoxyethylene alkylphenol ether; for example, sorbitan monolaurate value sorbitan monostearate, and a sorbitan trioleate grade Like sorbitan higher-fatty-acid ester; for example, a polyoxyethylene-sorbitan-monolaurate grade polyoxyethylene sorbitan higher-fatty-acid ester; for example, polyoxyethylene monochrome laurate, polyoxyethylene monostearate, etc. -- the time -- polyoxyethylene higher-fatty-acid ester; -- for example Glycerol higher-fatty-acid ester; like glycerol monochrome olate, glycerol monostearate, and a poly-glycerol olate grade, for example, polyoxyethylene polyoxypropylene block-copolymer; etc., can be illustrated.

[0016] Moreover, as "a Nonion system surfactant which has a copolymerization nature double bond" concerning this invention, the methacryloyl machine, the propenyl machine, the allyl group, etc. were added, for example, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, a polyoxyethylene nonyl phenyl ether, etc. can be illustrated.

[0017] In this invention, the aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder which consists of an acrylic copolymer whose gel content a glass transition temperature Tg is less than [ -30 degree C ], and is 60 - 90 % of the weight is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of the above (a), (b), and (c) using the above-mentioned emulsifier. This aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder is in the status of a copolymerization aqueosity dispersing element.

[0018] If a glass transition temperature exceeds -30 degrees C, the tackiness of a pressure sensitive adhesive layer becomes insufficient [ tackiness ] for the above-mentioned aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder, and sufficient curved-surface adhesive power is not obtained. The above-mentioned gel content is measured as an insoluble solution molar fraction (gel content) to THF (tetrahydrofuran) in 20 degrees C of for example, an aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder.

[0019] In measurement of such a gel content, first, an aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder is dried for 2 minutes at 120 degrees C so that the thickness of a film may be set to 20-30 micrometers. next, the obtained xeransis films 1-2g -- weighing precisely (W1) -- a 200ml beaker -- putting in -- 100 moreml THF -- in addition, it is left one whole day and night

[0020] Then, after filtering at the wire gauze of 200 meshes which has measured the weight beforehand, the THF non-melt which remained is dried at 140 degrees C for 1 hour. The weight of the remainder is measured after cooling at a room temperature (W2), and let the value calculated by the following formula be a gel content.

Gel content =  $[W2/W1] \times 100$  (weight %)

[0021] Moreover, the gel content of an aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder is 60 % of the weight - 90 % of the weight. Fabricating nature, such as cutting with a gel content sufficient at less than 60 % of the weight and a punching, is not obtained. On the other hand, if 90 % of the weight is exceeded, sufficient curved-surface adhesive power will not be obtained.

[0022] According to this invention, the aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder constituent which was excellent in the balance of a tackiness, permanent adhesive power, and cohesive force, and was excellent also in curved-surface adhesive power and long-term hold nature can be offered.

[0023] next, the Nonion system surfactant of the sum of both surfactant with which, as for the above-mentioned emulsifier, an anion system surfactant has a copolymerization nature double bond 0.3 to 1.5% of the weight to the 100 % of the weight of the

above-mentioned monomer mixture is 0.6 - 2.5 % of the weight like invention according to claim 2 coming [ 0.3 - 1.5 % of the weight ] to use -- things are desirable In this case, stabilization of adhesive ability in a long period of time can be attained.

[0024] When the content of the above-mentioned anion system surfactant is less than 0.3 % of the weight, the mechanical stability of an aqueous pressure sensitivity type acrylic binder becomes insufficient, and an emulsion polymerization becomes difficult. On the other hand, when the above-mentioned content exceeds 1.5 % of the weight, there is an inclination that the cohesive force of a pressure-sensitive binder becomes small, and durability falls.

[0025] Moreover, the Nonion system surfactant which has the above-mentioned copolymerization nature double bond is added in 0.3 - 1.5% of the weight of the domain to 100 % of the weight of monomer mixture. At less than 0.3 % of the weight, the inclination that the obtained aqueous pressure sensitivity type acrylic binder does not have sufficient holding power, and long-term hold nature gets worse is seen. On the other hand, it is in the inclination that the tackiness of an aqueous pressure sensitivity type acrylic binder will fall if 1.5 % of the weight is exceeded, and is not desirable.

[0026] Furthermore, as for the total amount of a Nonion system surfactant which has an anion system surfactant and a copolymerization nature double bond, it is desirable to use in 0.6 - 2.5% of the weight of the domain to 100 % of the weight of monomer mixture. At less than 0.6 % of the weight, when a problem is in a polymerization stability and mechanical stability and 2.5 % of the weight is exceeded on the other hand, a problem is in resistance to moist heat especially among adhesive ability.

[0027] The Nonion system surfactant which has an above-mentioned anion system surfactant and an above-mentioned copolymerization nature double bond may bundle both up, in addition to monomer mixture or water, they may be used for it, and it may add and use both for monomer mixture or water separately.

[0028] Moreover, when manufacturing the binder of this invention, even if it uses the chain transfer agent for a polymerization initiator or a molecular weight control, it does not interfere. As the above-mentioned polymerization initiator, inorganic peroxides, such as potassium persulfate, a sodium persulfate, an ammonium persulfate, and hydrogen peroxide solution, are desirable, for example. Moreover, organic peroxide system initiators, such as azo system initiator; \*\*\*\*\*, such as azobisisobutyronitril azobisvaleronitrile, a \*\*\*\*\*-oxide, and tert-butyl peroxide \*\*, can also be used.

[0029] Moreover, reducing agents, such as a tartaric acid, a citric acid, L ascorbic acid, a sodium thiosulfate, a sodium sulfite, the sodium metabisulfite, and a metal salt, may be used together to these initiators, and you may use for them as a redox initiator. It is also possible to use an organic halogenide and a chain transfer agent called alkyl mercaptan as the above-mentioned molecular weight modifier.

[0030] Although especially the solid-content concentration in the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder obtained as mentioned above is not limited, it is usually 55 - 65 % of the weight.

[0031] Moreover, the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder of this invention can add and use tackifiers, such as a rosin resin, a terpene resin, coumarone-indene resin, a terpene, phenol resin, phenol-formaldehyde resin, a petroleum system hydrocarbon resin, a turpentine system resin, and a hydrogenation hydrocarbon resin, for example, unless a desired performance is spoiled.

[0032] Moreover, to the above-mentioned aqueous pressure sensitivity type acrylic binder, a cross linking agent further usual for the enhancement in cohesive force ] can be added. As the above-mentioned cross linking agent, for example Toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), Xylylene diisocyanate Epoxy system cross linking agents, such as an emulsion of epoxidation diene polymers, such as emulsions, such as an epoxy resin of the isocyanate system cross linking agent of a grade, a bisphenol A type, and a bisphenol female mold, an epoxidation poly butane diene, and an epoxidation polyisoprene, (XDI) The hydrazine derivative containing at least two hydrazino machines etc. is mentioned into molecules, such as oxalic acid dihydrazide, malonic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, ethylene-1,2-dihydrazine, and propene-1,3-dihydrazine.

[0033] Moreover, various well-known additives, for example, a plasticizer viscosity regulator, a thickener, a bulking agent, a pigment, a defoaming agent, etc. can also be conventionally included in an aqueous pressure sensitivity type acrylic binder if needed. These additives are good in the amount of anticipated use applied to this kind of binder constituent.

[0034]

[Embodiments of the Invention] Below, it explains to this invention concretely per the manufacture technique of the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder about such an example and the example of a comparison, and many properties of the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder obtained from it. First, the following technique was followed about many examinations of a creation of a test piece and a tackiness, ordinary state adhesive power, cohesive force, a curved-surface adhesive property, and moisture-proof heat deterioration nature.

[0035] (1) The pressure sensitive adhesive layer after drying on the creation releasing paper of a test piece is 25\*\*1g/m<sup>2</sup>. The sample of an aqueous pressure sensitivity type acrylic binder is applied like, for 100 degrees C and 2 minutes, it imprints after xerans and to cast-coated paper with a hot blast circulating dryer, and a pressure-sensitive adhesion sheet is created.

[0036] (2) Stick the test piece created above (1) to SUS304 stainless steel plate polished by the waterproof abrasive paper of 280 and # polyethylene (PE) plate which are specified to ordinary state adhesion-test JISR-6253, go and come back to 2kg roller one, stick it by pressure, and leave it under the humidity of 20 degree-C-65%RH 2 hours after. Then, the peel strength (g/25mm) is measured under 300mm condition for /in sublation speed.

[0037] (3) According to the tackiness (initial adhesive power) examination J.Dow method, stick a test piece with a length of 100mm on a slant face with a tilt angle of 30 degrees, roll the steel ball of a size with a diameter of x/32 inch from the position of 100mm of the slant-face upper parts, and display by size x of the ball of an overall diameter which is on an examination and stops.

[0038] (4) It stuck so that the attachment area of a test piece might be set to 25x25mm, and it went and came back to 2kg roller to the stainless steel plate of SUS304 polished by the waterproof abrasive paper of cohesive-force examination #280 one, and it was stuck to it by pressure. A 1kg load is applied to a sample for this under 40 degree-C -65 % of the weight ambient atmosphere of RH. Time (part) until a load falls is measured.

[0039] (5) Adhesive power will be measured like the above (2) after leaving a coating test piece for seven days under 50 degrees-C -95 % of the weight ambient atmosphere of RH of moisture-proof heat deterioration sex test.

[0040] (6) a curved surface -- an adhesive property -- an examination -- ten -- mm -- x -- 20 -- mm -- a test piece -- a diameter -- 12 -- mm -- a glass rod -- SANYO ENGINEERING & CONSTRUCTION -- a film -- winding -- having attached -- a rod -- a diameter -- 12 -- mm -- polyethylene -- (-- PE --) -- make -- a rod -- a diameter -- 27 -- mm -- a rod -- 100 -- a mesh -- nylon -- a network -- winding -- having attached -- a rod -- respectively -- having stuck . And after leaving it under a 20-degree C condition for 24 hours, a test piece observes a mode that the float (sublation) was produced from the rod, and carries out the following three-stage evaluation.

O :-float-less \*\*: -- a few -- floating -- it is -- x: -- perfect -- floating -- it is -- [0041] Next, about the aquosity pressure sensitivity type acrylic binder of this invention, the example of a manufacture, an example, and the example of a comparison are given, and it explains in detail. The section in each example and % are weight section and weight %, as long as it is unstated especially.

[0042] The water 25 section and the sodium-persulfate 0.06 section were inserted in example of manufacture -1 thermoregulator, the stirring machine, the reflux condenser, the supply container, and the reactor to which the nitrogen introduction spool was attached. It is a feed stock (1) independently. It carried out and the following were prepared.

[0043] Feed stock (1)

acrylic-acid 2 ethylhexyl ... 87.0 section methyl methacrylate ... 10.0 section vinyl acetate ... 2.0 section acrylic acid ... 1.0 section HN-2200 (a chain transfer agent --) Hitachi Chemical Product [ ... 0.6 section dioctyl sulfosuccinate ester sodium () ] ... 0.2 \*\*\*\*s ... The 25 % of the weight aqueous solution of 52 section propenyl machine addition polyoxyethylene nonyl phenyl ether (ten ethyleneoxide addition mols) [ tradename \*\*\*\*\* OT-P] (Kao Corp.) ... 30 mols (tradename radio-and-TV mull E-931A and Kao Corp.) of 0.3 section polyoxyethylene nonyl phenyl-ether ammonium-sulfate salt EO addition numbers ... The 0.8 sections [0044] Moreover, the initiator solution which melted the sodium-persulfate 0.7 section in the water 10 section was independently adjusted as a feed stock (2).

[0045] After carrying out the nitrogen gas substitute of the inside of the above-mentioned reactor which inserted in the initiator solution beforehand, 10% of the weight of the above-mentioned feed stock (1) was added in this reactor, and the mixture was heated at 90 degrees C. Subsequently, after supplying 10% of the weight of the feed stock (2) in this reactor, the remainder of a feed stock (1) and a feed stock (2) was uniformly supplied in this reactor over 3 - 3.5 hours. After the supply end, in addition, it held at 90 degrees C, the emulsion polymerization was performed, and the resin aquosity dispersing element, i.e., an aquosity pressure sensitivity type acrylic binder, was obtained for 1.5 hours.

[0046] Composition of the above-mentioned monomer mixture, the glass transition temperature (calculated value) of the generated aquosity dispersing element (aquosity pressure sensitivity type acrylic binder), the gel content, and the solid content were shown in Table -1.

[0047] Using the same equipment as the example -2 of a manufacture, - the example -1 of -11 manufacture, composition and emulsifier composition of monomer mixture were changed, respectively, as shown in each table, and also according to the example -1 of a manufacture, the aquosity pressure sensitivity type acrylic binder was obtained. The result was shown in Table 1 - 3.

[0048] The emulsifier used except the emulsifier used for the example 1 of a manufacture is shown below.

Anion system surfactant ... Alkyl diphenyl-ether \*\*\*\*\* phon acid sodium (tradename:\*\*\*\*\* SS-H and Kao Corp.)

[0049] Nonion system surfactant ... The polyoxyethylene nonyl phenyl-ether; noy gene EA70 or noy gene EM-230D (above Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

[0050] Nonion system \*\*\*\*\* which has a copolymerization nature double bond ... Aqualon RN10, Aqualon RN20, Aqualon RN50 (above Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

[0051] Additives, such as a thickener, an alkali solution, a pigment, and a defoaming agent, were added and stirred to example-1--6 and example-of comparison1--4, next the aquosity pressure sensitivity type acrylic binder further shown in the above-mentioned example-of manufacture1-11, and the pressure-sensitive binder constituent was adjusted. And the physical properties shown in Table 4 and Table 5 about each constituent were measured.

[0052] As known in above-mentioned Table 1 - 5, the binder of such examples 1-4 of a manufacture and the examples 1-6 which used 8 and 11 understands that the adhesive ability is excellent at this invention.

[0053] On the other hand, when 0.1% of the weight of the example 5 of a manufacture and the common Nonion system surfactant different from the above use [ the Nonion system surfactant which has a copolymerization nature double bond / 40% of the weight or more of the example 6 of a manufacture, and all surfactants ] the example 7 of a manufacture exceeding 2.6 % of the weight, the example 9 of a manufacture whose glass transition temperature Tg is -28 degree C, and the example 10 of a manufacture whose gel content is 58 % of the weight, it turns out that adhesive ability is inferior.

[0054]

[Table 1]

(表1)

		製造例-1	製造例-2	製造例-3	製造例-4
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	87.0	1.4	73.6	52.2
	アクリル酸ブチル	—	10.0	10.0	30.0
	メタクリル酸メチル	10.0	10.6	10.4	7.0
	酢酸ビニル	2.0	7.0	5.0	2.0
	アクリル酸	1.0	—	—	—
	イタコン酸	—	1.0	—	1.0
	メタクリル酸	—	—	1.0	—
	乳 化 剤				
<アニオン型界面活性剤>					
ペレックスOT-P		0.3	0.3	0.3	0.3
ラテムルE-931A		0.8	0.8	0.8	0.8
ペレックスSS-H		—	—	—	—
<ノニオン型界面活性剤>					
ノイゲンEA70		—	—	—	0.3
ノイゲンEM230D		—	—	—	—
<共重合性二重結合を有する ノニオン型界面活性剤>					
アクアロンRN10		0.6	—	—	0.3
アクアロンRN20		—	0.6	—	—
アクアロンRN50		—	—	0.6	—
重合開始剤; 過硫酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1	0.1
連鎖移動剤; HN-2200		0.2	0.2	0.2	—
〃 ; メルカプトプロピオン酸		—	—	—	0.05
ガラス転移温度		-46	-40	-42	-39
THF不溶解分(ゲル分率)(%)		79	82	84	77
固形分(%)		62.9	62.7	63.1	62.8

[0055]

[Table 2]

(表2)

		製造例-5	製造例-6	製造例-7	製造例-8
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	71.4	71.4	71.4	71.4
	アクリル酸ブチル	10.0	10.0	10.0	10.0
	メタクリル酸メチル	10.6	10.6	10.6	10.6
	酢酸ビニル	7.0	7.0	7.0	7.0
	アクリル酸	—	—	—	—
	イタコン酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	メタクリル酸	—	—	—	—
	乳 化 剤				
<アニオン型界面活性剤>					
ペレックスOT-P		0.3	0.4	0.3	0.3
ラテムルE-931A		0.8	—	0.8	0.8
ペレックスSS-H		—	—	—	—
<ノニオン型界面活性剤>					
ノイゲンEA70		—	0.3	—	0.3
ノイゲンEM230D		0.3	—	—	—
<共重合性二重結合を有する ノニオン型界面活性剤>					
アクアロンRN10		0.1	—	—	—
アクアロンRN20		—	0.6	—	0.6
アクアロンRN50		—	—	1.6	—
重合開始剤; 過硫酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1	0.1
連鎖移動剤; HN-2200		0.2	0.2	0.2	0.2
〃 ; メルカプトプロピオン酸		—	—	—	—
ガラス転移温度		-40	-40	-40	-40
THF不溶解分(ゲル分率)(%)		72	製造不可	78	83
固形分(%)		63.4	製造不可	62.5	63.5

[0056]

[Table 3]

(表 3)		製造例-9	製造例-10	製造例-11
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	—	87.0	30.0
	アクリル酸ブチル	82.0	—	60.0
	メタクリル酸メチル	10.0	10.0	7.0
	酢酸ビニル	7.0	2.0	2.0
	アクリル酸	—	1.0	—
	イタコン酸	—	—	1.0
	メタクリル酸	1.0	—	—
	乳 化 剤			
<アニオン型界面活性剤>				
ペレックスOT-P		0.3	0.3	—
ラテムルE-931A		0.8	0.8	0.8
ペレックスSS-H		—	—	0.2
<ノニオン型界面活性剤>				
ノイゲンEA70		—	—	0.3
ノイゲンEM230D				
<共重合性二重結合を有する ノニオン型界面活性剤>				
アクアロンRN10		—	0.6	—
アクアロンRN20		0.6	—	—
アクアロンRN50		—	—	0.6
重合開始剤；過硫酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1
移動剤；HN-2200		0.2	0.5	0.2
〃；メルカプトプロピオン酸		—	0.05	—
ガラス転移温度		-28	-46	-39
THF不溶解分（ゲル分率）（%）		65	58	69
固形分（%）		62.6	63.0	62.1

[0057]

[Table 4]

(表 4)

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	比較例-1
	製造例-1	製造例-2	製造例-3	製造例-4	製造例-5
樹脂物性					
固形分 (wt%)	60.2	60.5	60.3	59.9	60.9
PH	7.5	7.8	7.1	7.8	7.2
粘度 (cps) 6rpm	14600	15800	16300	14200	19100
<粘着性能>					
接着力 (g/25mm)					
SUS板	1550p	1680p	1590p	1800p	1380p
PE板	980	1030	950	1010	850
初期接着力（ボールタック）	13	12	12	13	14
凝集力（分）	>1000	>1000	>1000	>1000	260
耐湿熱劣化性試験					
SUS板	1690	1450	1390	1520	1580
PE板	680	780	620	910	720
曲面接着性					
サンテックフィルム (10mm)	○	○	○	○	○
PE棒 (10mm)	○	○	○	○	○
ナイロンメッシュ (27mm)	△	△	△	△	△

[0058]

[Table 5]  
(表 5)

	比較例-2	実施例-5	比較例-3	比較例-4	実施例-6
	製造例-7	製造例-8	製造例-9	製造例-10	製造例-11
樹脂物性					
固形分 (w t %)	60.3	60.2	60.1	60.3	60.5
P H	7.1	7.4	7.0	7.8	7.5
粘度 (c p s) 6rpm	14800	17200	16900	17100	14100
<粘着性能>					
接着力 (g / 25mm)					
SUS板	1910p	1620p	1590	1790p	1490p
PE板	980	920	630	1100	970
初期接着力 (ボールタック)	12	12	9	9	11
凝集力 (分)	650	>1000	>1000	>1000	>1000
耐湿熱劣化性試験					
SUS板	920	1480	1120	1520	1280
PE板	460	730	450	830	670
曲面接着性					
サンテックフィルム (10mm)	△～○	○	△	△	○
PE棒 (10mm)	△～○	○	△	△	○
ナイロンメッシュ (27mm)	×～△	△	×	×	△

[0059]

[Effect of the Invention] According to this invention, the aqueous pressure sensitivity type acrylic binder which was excellent in the balance of a tackiness, permanent adhesive power, and cohesive force, and was excellent also in curved-surface adhesive power and long-term hold nature can be offered.

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) 0.2 - 5 % of the weight of carboxyl group inclusion unsaturation monomers, the acrylic-acid alkyl ester unsaturation monomer 61 expressed with (b) formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (however, R in a formula shows the alkyl group of the domain of carbon numbers 4-18), - 95 % of the weight and (c) above (a), The monomer mixture which consists of the unsaturation monomer of (b) and 0 - 38.8 % of the weight of other unsaturation monomers which can be copolymerized is put under presence of an emulsifier. An emulsion polymerization is carried out, and a glass transition temperature (Tg) is -30 degrees C or less, and a gel content is the technique of manufacturing the aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder which consists of an acrylic copolymer which has 60 % of the weight - 90 % of the weight. the above-mentioned emulsifier an anion system surfactant and a copolymerization nature double bond The manufacture technique of the aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder characterized by coming to use the Nonion system surfactant which it has.

[Claim 2] The Nonion system surfactant with which, as for the above-mentioned emulsifier, an anion system surfactant has a copolymerization nature double bond 0.3 to 1.5% of the weight in a claim 1 to the 100 % of the weight of the above-mentioned monomer mixture is the manufacture technique of an aqueosity pressure sensitivity type acrylic binder that it is characterized by the sum of both surfactant being 0.6 - 2.5 % of the weight coming [ 0.3 - 1.5 % of the weight ] to use.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35608

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/24

C 0 8 F 2/24

C 0 8 J 133/08

C 0 9 J 133/08

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-214139

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月23日

(71) 出願人 591039148

三菱化学ピーエーエスエフ株式会社  
三重県四日市市川尻町1000番地

(72) 発明者 後藤 秀行

三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学  
ピーエーエスエフ株式会社内

(72) 発明者 柳 明洋

三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学  
ピーエーエスエフ株式会社内

(72) 発明者 加藤 幸男

三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学  
ピーエーエスエフ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 タック、永久接着力及び凝集力のバランスに優れ、また曲面接着力、長期保持性にも優れた、水性感圧型アクリル系粘着剤を提供すること。

【解決手段】 (a) カルボキシル基含有不飽和単量体 0.2～5重量%と、(b) 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (但し、式中Rは炭素数4～18の範囲のアルキル基を示す) で表されるアクリル酸アルキルエステル不飽和単量体 61～95重量%と、(c) 上記(a)、(b)の不飽和単量体と共重合可能な、他の不飽和単量体 0～38.8重量%とから成る単量体混合物を乳化剤の存在下において乳化重合し、ガラス転移温度( $T_g$ )が $-30^\circ\text{C}$ 以下でかつゲル含量が60重量%～90重量%を有するアクリル共重合体を製造する方法。上記乳化剤は、アニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤とを用いてなる。

(2)

特開平11-35608

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボキシル基含有不飽和単量体0.2～5重量%と、(b) 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (但し、式中Rは炭素数4～18の範囲のアルキル基を示す) で表されるアクリル酸アルキルエステル不飽和単量体61～95重量%と、(c) 上記(a)、(b)の不飽和単量体と共重合可能な、他の不飽和単量体0～38.8重量%とから成る単量体混合物を乳化剤の存在下において乳化重合し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-30℃以下でかつゲル含量が60重量%～90重量%を有するアクリル共重合体からなる水性感圧型アクリル系粘着剤を製造する方法であって、上記乳化剤は、アニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤とを用いてなることを特徴とする水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記乳化剤は、上記単量体混合物100重量%に対して、アニオン系界面活性剤が0.3～1.5重量%、共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤が0.3～1.5重量%を用いてなり、かつ両者の界面活性剤の合計は0.6～2.5重量%であることを特徴とする水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、例えばポリオレフィンのような非極性ポリマーのフィルムまたは成形品に対し、優れたタック、永久接着力、高い凝集力等を発揮する水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、感圧型接着剤の用途は、テープ、ラベル、シール、壁紙等の多方面にわたっており、被着体の材質もプラスチック、金属、ガラス、陶磁器、紙、布、木材、生鮮食料品等と広範囲にわたっている。かかる感圧型接着剤として、従来、例えばアクリル系粘着剤が知られている。しかしながら、水性感圧型アクリル系粘着剤は、溶剤型アクリル系粘着剤に比較して、接着力、特にポリオレフィンのような非極性ポリマーのフィルムや成形品に対する接着力及び凝集力が不十分であるという問題点がある。

【0003】 かかる問題を解決するにあたり、例えば、従来のアクリル系エマルジョンを軟化したり、分子量を小さくして接着力を向上させる方法、あるいは可塑剤等をブレンドする方法がある。また、高T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)を有する水分散型アクリル系粘着剤と低T<sub>g</sub>を有する水分散型アクリル系粘着剤とをブレンドする方法、ジビニルジアリル単量体を必須成分として共重合する等の試みがなされている。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記いずれの方法も、高接着力と高凝集力という両者のバランスがと

2

れた粘着剤を得ることができないという欠点を有している。そのため、例えば非極性ポリマーやガラスにおける直径10～20nm程度の小さい棒状の成形品やエッジ部を有する成形品等に対しては、その曲面接着力が充分でないという問題点がある。

【0005】 本発明は、上記従来技術の問題を解決しようとするもので、タック、永久接着力及び凝集力のバランスに優れ、また曲面接着力、長期保持性にも優れた、水性感圧型アクリル系粘着剤を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、(a) カルボキシル基含有不飽和単量体0.2～5重量%と、(b) 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  (但し、式中Rは炭素数4～18の範囲のアルキル基を示す) で表されるアクリル酸アルキルエステル不飽和単量体61～95重量%と、(c) 上記(a)、(b)の不飽和単量体と共重合可能な、他の不飽和単量体0～38.8重量%とから成る単量体混合物を乳化剤の存在下において乳化重合し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-30℃以下でかつゲル含量が60重量%～90重量%を有するアクリル共重合体からなる水性感圧型アクリル系粘着剤を製造する方法であって、上記乳化剤は、アニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤とを用いてなることを特徴とする水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法にある。

【0007】 本発明において、上記の(a) カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのほか、イタコン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルなどの不飽和多価カルボン酸のモノアルキルエステルなどが挙げられる。

【0008】 該カルボキシル基含有不飽和単量体は、単量体混合物(合計100重量%)中に0.2～5重量%含有させる。0.2重量%未満では接着力向上の効果が薄く、5重量%を超えると粘着剤の耐水性が低下する傾向がある。

【0009】 また、上記単量体(b)におけるアクリル酸アルキルエステル不飽和単量体は、炭素数4～18の範囲にあるアクリル酸のアルキルエステルである。かかるものとしては、例えばn-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート等である。これらは、乳化重合により得られるアクリル重合体のT<sub>g</sub>を-30℃以下にするために必須の成分である。また、これらは、単一成分でも2種類以上を組み合わせてもよい。

【0010】 上記アルキルエステル不飽和単量体の含有量は、単量体混合物中に61～95重量%含有させる。

(3)

特開平11-35608

3

61重量%未満では接着力、タック及び凝集力のバランスに問題があり、一方95重量%を超えると機械的安定性、重合安定性に問題がある。

【0011】次に、上記(a)、(b)の不飽和単量体と共重合可能な「他の不飽和単量体」(c)としては、例えば酢酸ビニル、メタクリル酸メチルなどのカルボン酸ビニルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンモノ(メタ)アクリレートトリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレートなどのアルコールの水酸基を有する不飽和単量体；アクリリアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,Nジメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有不飽和単量体；(メタ)アクリロニトリル、2-シアノエチル(メタ)アクリレートなどのニトリル基含有不飽和単量体、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル基含有不飽和単量体、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリレートなどのカルボニル基含有不飽和単量体等が挙げられる。

【0012】上記「他の不飽和単量体」の含有量は、単量体混合物中に0~38.8重量%含有させる。38.8重量%を超えると接着力、タック及び凝集力のバランスを維持しにくくなる。なお、上記「他の不飽和単量体」は添加しなくても良い。

【0013】次に、上記(a)、(b)、(c)よりなる単量体混合物を乳化重合する際に用いる乳化剤としては、アニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤を使用する。上記アニオン系界面活性剤としては、例えばジオクチルスルホコハク酸アンモニウム塩の如きアルキルスルホコハク酸塩類；例えば、オレイン酸ソーダ等のごとき高級脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のごときアルキルアールスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ソーダ等のごときアルキル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ等のごときポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル硫酸ソーダ等のごときポリオキシエチレンアルキルアールエーテル硫酸エステル塩類；等を例示することができる。

【0014】上記アニオン系界面活性剤の使用量の40重量%までの範囲で、一般のノニオン系界面活性剤(共重合性二重結合を有しないもの)を併用してもかまわない。40重量%を超えると得られる水性感圧型アクリル系粘着剤の機械的安定性が不充分となる。

4

【0015】かかるノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のごときポリオキシエチレンアルキルエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のごときポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類；例えばソルビタンモノラウレート値ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のごときソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のごときポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えばポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のごときポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；例えば、グリセロールモノオレート、グリセロールモノステアレート、ポリグリセロールオレート等のごとき、グリセリン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー；等を例示することができる。

【0016】また、本発明にかかる「共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤」としては、メタクリロイル基、プロペニル基、アリル基等を付加した、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等を例示することができる。

【0017】本発明においては、上記(a)、(b)及び(c)よりなる単量体混合物を上記乳化剤を用いて乳化重合することによって、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が-30℃以下で、かつゲル含量が60~90重量%のアクリル共重合体よりなる水性感圧型アクリル系粘着剤を得る。この水性感圧型アクリル系粘着剤は、共重合水性分散体の状態にある。

【0018】上記水性感圧型アクリル系粘着剤は、ガラス転移温度が-30℃を超えると、感圧接着剤層のタックが不足しがちとなり、また、充分な曲面接着力が得られない。上記のゲル含量は、例えば水性感圧型アクリル系粘着剤の20℃における、THF(テトラヒドロフラン)に対する不溶解分率(ゲル含量)として、測定する。

【0019】かかるゲル含量の測定に当たっては、まず水性感圧型アクリル系粘着剤をフィルムの厚さが20~30μmになるように120℃にて2分間乾燥させる。次に、得られた乾燥フィルム1~2gを精秤し(W1)、200mlのビーカーに入れ、さらに100mlのTHFを加えて、一昼夜放置する。

【0020】その後、予め重量を測定してある200メッシュの金網で濾過した後、残ったTHF不溶解物を140℃で1時間乾燥する。室温にて冷却後、残差の重量を測定し(W2)、次の式で計算される値をゲル含量とする。

50

5

ゲル含量 =  $(W2/W1) \times 100$  (重量%)

【0021】また、水性感圧型アクリル系粘着剤のゲル含量は、60重量%～90重量%である。ゲル含量が60重量%未満では、十分な断裁及び打ち抜き等の二次加工性が得られない。一方、90重量%を超えると十分な曲面接着力が得られない。

【0022】本発明によれば、タック、永久接着力及び凝集力のバランスに優れ、また曲面接着力、長期保持性にも優れた、水性感圧型アクリル系粘着剤組成物を提供することができる。

【0023】次に、請求項2に記載の発明のように、上記乳化剤は、上記単量体混合物100重量%に対して、アニオン系界面活性剤が0.3～1.5重量%、共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤が0.3～1.5重量%を用いてなり、かつ両者の界面活性剤の合計は0.6～2.5重量%であることが好ましい。この場合には、長期間における粘着性能の安定化を図ることができる。

【0024】上記アニオン系界面活性剤の含有量が0.3重量%未満の場合には、水性感圧型アクリル系粘着剤の機械的安定性が不足しがちになり、また乳化重合が難しくなる。一方、上記含有量が1.5重量%を超えると、感圧粘着剤の凝集力が小さくなり、また耐水性が低下する傾向がある。

【0025】また、上記の共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤は、単量体混合物100重量%に対して0.3～1.5重量%の範囲で添加する。0.3重量%未満では、得られた水性感圧型アクリル系粘着剤が十分な保持力を有しないし、また、長期保持性が悪化する傾向が見られる。一方、1.5重量%を超えると水性感圧型アクリル系粘着剤のタックが低下する傾向があり、好ましくない。

【0026】さらに、アニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤の総量は、単量体混合物100重量%に対して0.6～2.5重量%の範囲で用いることが好ましい。0.6重量%未満では重合安定性及び機械的安定性に問題があり、一方2.5重量%を超えると粘着性能のうち特に耐湿熱性に問題がある。

【0027】上記のアニオン系界面活性剤と共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤とは、両者を一括して単量体混合物や水に加えて使用しても良く、両者を別々に単量体混合物や水に加えて使用しても良い。

【0028】また本発明の粘着剤を製造する場合、重合開始剤あるいは分子重制御のための連鎖移動剤を用いてもさしつかえない。上記重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水などの無機過酸化物が好ましい。また、アゾビスイソブチロニトリルアゾビスバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウ

(4)

特開平11-35608

6

ロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物系開始剤も使用できる。

【0029】また、これらの開始剤に、酒石酸、クエン酸、L-アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、金属塩などの還元剤を併用してレドックス開始剤として用いても良い。上記分子重調節剤としては、有機ハロゲン化合物やアルキルメルカプタン類といった連鎖移動剤を用いることも可能である。

10 【0030】以上のようにして得られた水性感圧型アクリル系粘着剤における固形分濃度は、特に限定されるものではないが、通常、55～65重量%である。

【0031】また、本発明の水性感圧型アクリル系粘着剤は、所望の性能を損なわない限り、例えば、ロジン樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン、フェノール樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、テレピン系樹脂、水素添加炭化水素樹脂等の粘着付与樹脂を添加して使用することができる。

20 【0032】また、上記水性感圧型アクリル系粘着剤には、さらに凝集力向上のため通常の架橋剤を添加することができる。上記架橋剤としては、たとえばトリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)等のイソシアネート系架橋剤、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型のエポキシ樹脂等のエマルジョン、エポキシ化ポリブタンジエン、エポキシ化ポリイソブレン等のエポキシ化ジエン重合体類のエマルジョン等のエポキシ系架橋剤、しゅう酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジンなどの分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を含有するヒドラジン誘導体等が挙げられる。

【0033】また、水性感圧型アクリル系粘着剤には、必要に応じて従来公知の各種添加剤、例えば可塑剤粘性調整剤、増粘剤、充填剤、顔料、消泡剤などを含ませることもできる。これらの添加剤は、この種の粘着剤組成物に適用される通常の使用量でよい。

【0034】

40 【発明の実施の形態】以下に、本発明にかかる実施例及び比較例に関する、水性感圧型アクリル系粘着剤の製造方法、それより得られた水性感圧型アクリル系粘着剤の諸性質につき具体的に説明する。まず、試験片の作成、並びにタック、常態接着力、凝集力、曲面接着性、耐湿熱劣化性の諸試験については、以下の方法に従った。

【0035】(1)試験片の作成

剥離紙上に乾燥後の感圧接着剤層が $2.5 \pm 1 \text{ g/m}^2$ なるように水性感圧型アクリル系粘着剤のサンプルを塗布し、100℃、2分間熱風循環式乾燥機にて乾燥後、キャストコート紙に転写して感圧接着シートを作成する。

(5)

特開平11-35608

7

## 【0036】(2) 常態接着力試験

JISR-6253に規定する#280の耐水研磨紙でみがいたSUS304ステンレス鋼板、及びポリエチレン(PE)板に上記(1)で作成した試験片を貼り付け、2kgローラーを1往復して圧着し、2時間後、20℃-65%RHの湿度下で放置する。その後、剥離速度300mm/分の条件下でその剥離強度(g/25mm)を測定する。

## 【0037】(3) タック(初期接着力)試験

J. Dow法に準じ、傾斜角30°の斜面に長さ100mmの試験片を貼り付け、斜面上方100mmの位置より直径x/32インチの大きさのスチールボールをころがし、試験上で停止する最大径のボールの大きさxで表示する。

## 【0038】(4) 凝集力試験

#280の耐水研磨紙で磨いたSUS304のステンレス鋼板に、試験片の貼着面積が25×25mmになるように貼り付け、2kgローラーを1往復して圧着した。これを40℃-65重量%RHの雰囲気下で1kgの荷重を試料にかけ、荷重が落下するまでの時間(分)を測定する。

## 【0039】(5) 耐湿熱劣化性試験

50℃-95重量%RHの雰囲気下に7日間、塗工試験片を放置後、上記(2)と同様にして接着力を測定する。

## 【0040】(6) 曲面接着性試験

10mm×20mmの試験片を、直径12mmのガラス棒にサンテックフィルムをまきつけた棒、直径12mmのポリエチレン(PE)製の棒、直径27mmの棒に100メッシュのナイロン網をまきつけた棒にそれぞれ貼り付けた。そして、20℃の条件下で24時間放置した後、試験片が棒から浮き(剥離)を生じた様子を観察し、下記の3段階評価をする。

○: 浮きなし

△: 少し浮きあり

×: 完全に浮きあり

【0041】次に、本発明の水性感圧型アクリル系粘着剤につき、その製造例、実施例、比較例をあげて詳細に説明する。各例中の部及び%は特に記載のない限り重量部及び重量%である。

## 【0042】製造例-1

温度調節器、攪拌機、還流冷却器、供給容器、及び窒素導入管の付いた反応器に水25部及び過硫酸ナトリウム0.06部を装入した。別に供給物(1)として下記のものを用意した。

## 【0043】供給物(1)

アクリル酸2エチルヘキシル・・・87.0部

メタクリル酸メチル・・・10.0部

酢酸ビニル・・・2.0部

アクリル酸・・・1.0部

8

HN-2200(連鎖移動剤、日立化成(株)製品)・・・0.2部

水・・・52部

プロペニル基付加ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(酸化エチレン付加モル数10)の25重量%水溶液・・・0.6部

ジオクチルスルホコハク酸エステルナトリウム(商品名ベレックスOT-P、花王(株))・・・0.3部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩EO付加数30モル(商品名ラテムルE-931A、花王(株))・・・0.8部

【0044】また別に、供給物(2)として、水10部に過硫酸ナトリウム0.7部を溶解した開始剤溶液を調製した。

【0045】上記の予め開始剤溶液を装入した反応器内を窒素ガス置換した後、同反応器内に上記供給物(1)の10重量%を加え、その混合物を90℃に加熱した。次いで、供給物(2)の10重量%を同反応器内に投入してから、供給物(1)と供給物(2)の残りを3～3.5時間かけて均一に同反応器内に供給した。その供給終了後、なお1.5時間、90℃に保持して乳化重合を行ない、樹脂水性分散体、即ち水性感圧型アクリル系粘着剤を得た。

【0046】上記単量体混合物の組成、生成した水性分散体(水性感圧型アクリル系粘着剤)のガラス転移温度(計算値)、ゲル含量、及び固形分を表-1に示した。

## 【0047】製造例-2～-11

製造例-1と同一装置を用い、単量体混合物の組成及び乳化剤組成を各表に示すようにそれぞれ変更したほかは、製造例-1にしたがって水性感圧型アクリル系粘着剤を得た。その結果を表1～表3に示した。

【0048】製造例1に使用した乳化剤以外で使用した乳化剤を以下に示す。

アニオン系界面活性剤・・・アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(商品名:ベレックスSS-H、花王(株))

【0049】ノニオン系界面活性剤・・・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル;ノイゲンEA70、又はノイゲンEM-230D(以上第一工業製薬(株))

【0050】共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤・・・アクアロンRN10、アクアロンRN20、アクアロンRN50(以上第一工業製薬(株))

【0051】実施例-1～-6及び比較例-1～-4次に、更に上記製造例-1～11に示した水性感圧型アクリル系粘着剤に対して増粘剤、アルカリ溶液、顔料、消泡剤等の添加物を添加し、攪拌して、感圧性粘着剤組成物を調整した。そして、各組成物に関して表4、表5に示す物性を測定した。

【0052】上記の表1～表5より知られるごとく、本発明にかかる製造例1～4、8及び11を用いた実施例

(6)

特開平11-35608

9

10

1～6の粘着剤は、その粘着性能が優れていることが分かる。

【0053】これに対して、共重合性二重結合を有するノニオン系界面活性剤が0.1重量%の製造例5、上記と異なる一般のノニオン系界面活性剤が40重量%以上の製造例6、全界面活性剤が2.6重量%を超える製造\*

\*例7、ガラス転移温度 $T_g$ が $-28^{\circ}\text{C}$ の製造例9、ゲル含量が58重量%の製造例10を用いた場合には、粘着性能が劣っていることが分かる。

【0054】

【表1】

(表1)

		製造例-1	製造例-2	製造例-3	製造例-4
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	87.0	1.4	73.6	52.2
	アクリル酸ブチル	—	10.0	10.0	30.0
	メタクリル酸メチル	10.0	10.6	10.4	7.0
	酢酸ビニル	2.0	7.0	5.0	2.0
	アクリル酸	1.0	—	—	—
	イタコン酸	—	1.0	—	1.0
	メタクリル酸	—	—	1.0	—
	＜アニオン型界面活性剤＞				
乳 化 剤	ベレックスOT-P	0.3	0.3	0.3	0.3
	ラテムルE-931A	0.8	0.8	0.8	0.8
	ベレックスSS-H	—	—	—	—
	＜ノニオン型界面活性剤＞				
	ノイゲンEA70	—	—	—	0.3
	ノイゲンEM230D	—	—	—	—
	＜共重合性二重結合を有するノニオン型界面活性剤＞				
	アクアロンRN10	0.6	—	—	0.3
	アクアロンRN20	—	0.6	—	—
	アクアロンRN50	—	—	0.6	—
	重合開始剤；過硫酸ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1
	連鎖移動剤；HN-2200	0.2	0.2	0.2	—
	”；メルカプトプロピオン酸	—	—	—	0.05
ガラス転移温度		-46	-40	-42	-39
THF不溶解分（ゲル分率）（%）		79	82	84	77
固形分（%）		62.9	62.7	63.1	62.8

【0055】

30 【表2】

(7)

特開平11-35608

11

12

(表2)		製造例-5	製造例-6	製造例-7	製造例-8
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	71.4	71.4	71.4	71.4
	アクリル酸ブチル	10.0	10.0	10.0	10.0
	メタクリル酸メチル	10.6	10.6	10.6	10.6
	酢酸ビニル	7.0	7.0	7.0	7.0
	アクリル酸	—	—	—	—
	イタコン酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	メタクリル酸	—	—	—	—
乳 化 剤	<アニオン型界面活性剤>				
	ベレックスOT-P	0.3	0.4	0.3	0.3
	ラテムルE-931A	0.8	—	0.8	0.8
	ベレックスSS-H	—	—	—	—
	<ノニオン型界面活性剤>				
	ノイゲンEA70	—	0.3	—	0.3
	ノイゲンEM230D	0.3	—	—	—
	<共重合性二重結合を有する ノニオン型界面活性剤>				
	アクアロンRN10	0.1	—	—	—
	アクアロンRN20	—	0.6	—	0.6
	アクアロンRN50	—	—	1.6	—
重合開始剤：過硫酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1	0.1
連鎖移動剤：HN-2200		0.2	0.2	0.2	0.2
"：メルカプトプロピオン酸		—	—	—	—
ガラス転移温度		-40	-40	-40	-40
THF不溶解分(ゲル分率)(%)		72	製造不可	78	83
固形分(%)		63.4	製造不可	62.5	63.5

【0056】

\* \* 【表3】

(表3)		製造例-9	製造例-10	製造例-11
単 量 体 組 成 (%)	アクリル酸2エチルヘキシル	—	87.0	30.0
	アクリル酸ブチル	82.0	—	60.0
	メタクリル酸メチル	10.0	10.0	7.0
	酢酸ビニル	7.0	2.0	2.0
	アクリル酸	—	1.0	—
	イタコン酸	—	—	1.0
	メタクリル酸	1.0	—	—
乳 化 剤	<アニオン型界面活性剤>			
	ベレックスOT-P	0.3	0.3	—
	ラテムルE-931A	0.8	0.8	0.8
	ベレックスSS-H	—	—	0.2
	<ノニオン型界面活性剤>			
	ノイゲンEA70	—	—	0.3
	ノイゲンEM230D	—	—	—
	<共重合性二重結合を有する ノニオン型界面活性剤>			
	アクアロンRN10	—	0.6	—
	アクアロンRN20	0.6	—	—
	アクアロンRN50	—	—	0.6
重合開始剤：過硫酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1
移動剤：HN-2200		0.2	0.5	0.2
"：メルカプトプロピオン酸		—	0.05	—
ガラス転移温度		-28	-46	-39
THF不溶解分(ゲル分率)(%)		65	58	69
固形分(%)		62.6	63.0	62.1

【0057】

【表4】



(8)

特開平11-35608

13

14

(表4)

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	比較例-1
	製造例-1	製造例-2	製造例-3	製造例-4	製造例-5
樹脂物性					
固形分 (wt%)	60.2	60.5	60.3	59.9	60.9
PH	7.5	7.8	7.1	7.8	7.2
粘度 (cps) 6rpm	14600	15800	16300	14200	19100
<粘着性能>					
接着力 (g/25mm)					
SUS板	1550p	1680p	1590p	1800p	1380p
PE板	980	1030	950	1010	860
初期接着力 (ボールタック)	13	12	12	13	14
凝集力 (分)	>1000	>1000	>1000	>1000	260
耐湿熱劣化性試験					
SUS板	1690	1450	1390	1520	1580
PE板	680	780	620	910	720
曲面接着性					
サンテックフィルム (10mm)	○	○	○	○	○
PE棒 (10mm)	○	○	○	○	○
ナイロンメッシュ (27mm)	△	△	△	△	△

【0058】

\* \* 【表5】

(表5)

	比較例-2	実施例-5	比較例-3	比較例-4	実施例-6
	製造例-7	製造例-8	製造例-9	製造例-10	製造例-11
樹脂物性					
固形分 (wt%)	60.3	60.2	60.1	60.3	60.5
PH	7.1	7.4	7.0	7.8	7.5
粘度 (cps) 6rpm	14800	17200	16900	17100	14100
<粘着性能>					
接着力 (g/25mm)					
SUS板	1910p	1620p	1590	1780p	1490p
PE板	980	920	630	1100	970
初期接着力 (ボールタック)	12	12	9	9	11
凝集力 (分)	650	>1000	>1000	>1000	>1000
耐湿熱劣化性試験					
SUS板	920	1480	1120	1520	1280
PE板	460	730	450	830	670
曲面接着性					
サンテックフィルム (10mm)	△~○	○	△	△	○
PE棒 (10mm)	△~○	○	△	△	○
ナイロンメッシュ (27mm)	×~△	△	×	×	△

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、タック、永久接着力及び凝集力のバランスに優れ、また曲面接着力、長期保持

性にも優れた、水性感圧型アクリル系粘着剤を提供することができる。